



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 49 765 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 210/06**  
C 08 F 210/02  
C 08 J 5/18  
C 08 L 23/16

②1 Aktenzeichen: 197 49 765.9  
②2 Anmeldetag: 11. 11. 97  
④3 Offenlegungstag: 10. 6. 98

**DE 197 49 765 A 1**

③0 Unionspriorität:  
8-313210 25. 11. 96 JP  
⑦1 Anmelder:  
Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
⑦4 Vertreter:  
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:  
Seta, Yasushi, Ichihara, Chiba, JP; Nakatsuta,  
Satoshi, Ichihara, Chiba, JP; Sawada, Michihiro,  
Himeji, Hyogo, JP; Tsunori, Ryoichi, Ichihara,  
Chiba, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Statistisches Propylen-Copolymer, Zusammensetzungen, die es umfassen, und Folien, die das Copolymer oder die Zusammensetzung davon umfassen

⑤7 Es wird ein statistisches Propylen-Copolymer von Propylen und Ethylen, das die folgenden Bedingungen (1) bis (5) erfüllt, eine das Copolymer umfassende Zusammensetzung, eine Folie und eine gereckte Folie des Copolymers oder der Zusammensetzung davon sowie eine Laminatfolie und eine gereckte Laminatfolie, die mindestens eine Schicht des Copolymers oder der Zusammensetzung davon umfaßt, bereitgestellt.

(1) Der Ethylen-Einheitengehalt (x, Gew.-%) des Copolymers ist von 0,2 bis 10 Gew.-%.

(2) Das Copolymer besitzt einen Schmelzindex (MI, g/10 min) von 0,1 bis 4 g/10 min.

(3) Die Beziehung zwischen dem Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (E, Gew.-%) des Copolymers und x erfüllt die folgenden Ungleichungen (I) oder (II):

$$E \leq 0,25x + 1,1 \quad (0,2 \leq x < 6)$$

$$E \leq 2,6 \quad (6 \leq x \leq 10)$$

(4) Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_m$ , °C) des Copolymers, gemessen durch ein Differential-Scanning-Kalorimeter und x erfüllt die folgende Ungleichung (III):

$$T_m \leq 165 - 5x$$

(5) Der isotaktische Triadenanteil (mm, Mol-%) in der PPP-Sequenz des Copolymers, gemessen im <sup>13</sup>C-NMR ist nicht geringer als 98,0 Mol-%.

Die Folien besitzen eine gute Steifigkeit, Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißschrumpfbarkeit, Heißgleiteigenschaft, Antiblockeigenschaft und Kaltgleiteigenschaft.

**DE 197 49 765 A 1**

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein statistisches Propylen-Copolymer, eine Zusammensetzung, die es umfaßt, und deren Verwendung. Genauer betrifft sie ein binäres statistisches Copolymer von Propylen und Ethylen, eine Zusammensetzung, die das Copolymer umfaßt, und auch eine Folie, insbesondere eine gereckte Folie und ein gerecktes Folienlaminat, die das Copolymer oder seine Zusammensetzung umfassen.

10 Hintergrund der Erfindung

Hat man einzuwickelnde oder einzupackende Objekte umhüllt und unter Wärme erhitzt, schrumpft eine Schrumpffolie, um dadurch die Objekte luftdicht zu versiegeln. Mit solchen Eigenschaften wird eine Schrumpffolie vielfach beim Schrumpfeinwickeln oder Schrumpferpacken z. B. für separat eingepackte Becher-Sofortnudeln und zum Verpacken einer Mehrzahl von Objekten wie Notizbücher häufig verwendet.

- 15 Für solche Schrumpfumhüllungen oder -verpackungen werden konventionell Schrumpffolien aus Polyvinylchloridharzen verwendet. Die Folie besitzt den Vorteil, daß sie eine gute Umhüllung und Verpackung ohne Falten oder Lockerheit produziert, aber sie ist problematisch, da sie schädliches Chlorwasserstoffgas ergibt, wenn sie aus den Harzen gebildet wird, wenn die zu umhüllenden oder zu verpackenden Objekte damit heißgesiegelt werden und wenn sie verbrannt wird. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, Schrumpffolien aus Polyolefinharzen herzustellen, die frei von solchen Problemen sind. Da Folien aus Polyolefinharzen eine hohe Steifigkeit, Transparenz und Feuchtigkeitsbeständigkeit besitzen, insbesondere solche aus kristallinen Propylenpolymeren, werden sie häufig als Einwickel- oder Verpackungsfolien verwendet. Für die Verwendung beim Schrumpfeinwickeln oder -verpacken, sind Propylenhomopolymere jedoch problematisch, da der Heißsiegelschritt nicht rasch abgeschlossen werden kann und die Temperatur des Heißschrumpfschrittes hoch sein muß, da der Schmelzpunkt der Folie hoch ist.

- 20 Angesichts dieser Situation wurden bis jetzt einige Techniken zur Copolymerisation von Propylen mit Ethylen und anderen  $\alpha$ -Olefinen vorgeschlagen, um Polyolefinharze zu ergeben, die vorteilhaft im Schrumpfeinwickeln oder -verpacken verwendet werden können, und mit denen die Heißsiegelbarkeit und die Heißschrumpfbarekeit der Polypropylenharze beim Schrumpfumhüllen oder Schrumpfeinpacken verbessert wird. Eine Technik besteht z. B. darin, daß Propylen mit einer großen Menge von Ethylen und anderen  $\alpha$ -Olefinen copolymerisiert wird, um kristalline Propylenpolymere zu ergeben, von denen man sagt, daß ihre Heißsiegelbarkeit und Heißschrumpfbarekeit in einem solchen Ausmaß verbessert ist, daß die Folien vorteilhaft in der Schrumpfeinwicklung oder Schrumpferpackung verwendet werden können. Da die kristallinen Propylenpolymere jedoch durch Copolymerisation von solch hohen Mengen von Ethylen und anderen  $\alpha$ -Olefinen hergestellt werden, sollten sie eine große Menge von unvorteilhaften klebrigen Nebenprodukten aufweisen und ihre Kristallinität zusätzlich gering sein. Folien dieser Polymere besitzen daher eine niedrige Steifigkeit, eine geringe Antiblockfähigkeit und schlechte Heißgleiteigenschaften, was dazu führt, daß sie nicht als Schrumpffolie für das Einwickeln oder Verpacken verwendet werden konnten.

- 30 Um die klebrigen Komponenten aus den kristallinen Propylenharzen zu entfernen, wurde ein Verfahren versucht, bei dem die Harze mit inerten Lösungsmitteln behandelt wurde, um die Komponenten herauszulösen. Bei diesem Verfahren werden jedoch auch kristalline niedrighschmelzende Komponenten herausgelöst, was dazu führt, daß die Folie der so verarbeiteten Harze keine gute Heißsiegelbarkeit und Heißschrumpfbarekeit bei niedrigen Temperaturen besitzt und für das Schrumpfeinwickeln oder -verpacken unvorteilhaft ist.

- 45 Harze für das Schrumpfeinwickeln oder -verpacken von Folien müssen verschiedene weitere Eigenschaften besitzen. Z.B. schließen die notwendigen Eigenschaften solcher Harze ein, daß sie biaxial in Spannrahmenverfahren und Schlauchverfahren reckbar sind, Gleitfähigkeit und Anti-Blockeigenschaften im Aufwickelschritt des Reckverfahrens besitzen und die Folie dieser Harze eine gute äußere Erscheinung und Transparenz besitzt. Zusätzlich dazu müssen die Harze in Hochgeschwindigkeits-Folienmaschinen mit großem Maßstab, die in letzter Zeit für die Verbesserung der Produktivität bei der Folienherstellung verwendet werden, anwendbar sein.

50 Zusammenfassung der Erfindung

- Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines binären statistischen Copolymers von Propylen und Ethylen, daß in Folien ausgezogen werden kann, die vorteilhaft für verschiedene Einwickel- und Verpackungsfolien mit guter Reckbarkeit verwendet werden können, während sie die den Polypropylenfolien eigenen guten Eigenschaften besitzen, und einer Harzzusammensetzung, die das Copolymer umfaßt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Folie und einer Mehrschichtfolie mit guter Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, die aus dem Copolymer oder der Harzzusammensetzung gebildet wird, insbesondere eine gereckte Folie und eine gereckte mehrschichtige Laminatfolie mit guter Heißschrumpfbarekeit.

- 60 Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung unternahmen gewissenhafte Untersuchungen, um die oben erwähnten Aufgaben der Erfindung zu erreichen, und als Ergebnis fanden sie, daß ein statistisches Propylen-Copolymer und dessen Zusammensetzung mit spezifischen Eigenschaften, wie die unten erwähnten, vorteilhaft für diese Aufgabenstellung verwendet werden kann, und daß Folien verschiedener Formen, wie Einschichtfolien, gereckte Einschichtfolien, mehrschichtige Laminatfolien und gereckte mehrschichtige Laminatfolien, die das Copolymer oder dessen Zusammensetzung umfassen, gute Eigenschaften besitzen, die bei irgendeinem der konventionellen Polymerfilme nicht gefunden werden konnten. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse vervollständigten sie die vorliegende Anmeldung.

Genauer stellt die Erfindung das folgende bereit:

- [1] Ein statistisches Propylen-Copolymer von Propylen und Ethylen, das die folgenden Bedingungen (1) bis (5) erfüllt:

- (1) Der Ethylen-Einheitengehalt (x, Gew.-%) des Copolymers ist von 0,2 bis 10 Gew.-%.  
 (2) Das Copolymer besitzt einen Schmelzindex (MI, g/10 min) von 0,1 bis 4 g/10 min.  
 (3) Die Beziehung zwischen dem Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (E, Gew.-%) des Copolymers und x erfüllt die folgenden Ungleichungen (I) oder (II):

$$E \leq 0,25x + 1,1 \quad (0,2 \leq x < 6) \quad (I)$$

$$E \leq 2,6 \quad (6 \leq x \leq 10) \quad (II)$$

- (4) Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_m$ , °C) des Copolymers, gemessen durch ein Differential-Scanning-Kalorimeter und x erfüllt die folgende Ungleichung (III):

$$T_m \leq 165 - 5x$$

- (5) Der isotaktische Triadenanteil (mm, Mol-%) in der PPP-Sequenz des Copolymers, gemessen im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist nicht geringer als 98,0 Mol-%.

Bevorzugt erfüllt das statistische Propylen-Copolymer weiterhin die folgende Bedingung (6):

- (6) Die Beziehung zwischen dem Schmelzindex (MI, g/10 min) des Copolymers und der Relaxationszeit ( $\tau$ , sek) des Copolymers, erhalten durch eine Frequenzdispersionsmessung bei einer Frequenz  $\omega = 10^6$  rad/sek erfüllt die folgende Ungleichung (IV):

$$\tau \geq 0,523 - 0,077 \log MI \quad (IV);$$

- [2] eine Zusammensetzung eines statistischen Propylen-Copolymers, die 60 bis 95 Gew.-% des statistischen Propylen-Copolymers gemäß [1] und 5 bis 40 Gew.-% eines Polyolefin-Polymers umfaßt;  
 [3] eine Folie eines statistischen Propylen-Copolymers gemäß [1] oder der Zusammensetzung davon gemäß [2]; eine gereckte Folie, hergestellt durch Recken der Folie; eine Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon umfaßt; und eine gereckte Mehrschichtlaminatfolie; hergestellt durch Recken des Folienlaminates; insbesondere eine Mehrschichtlaminatfolie und eine gereckte Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon und eine oder mehrere Schichten weiterer thermoplastischer Harze umfaßt;  
 [4] eine Mehrschichtlaminatfolie oder eine gereckte Mehrschichtlaminatfolie gemäß [3], worin die Schicht des statistischen Propylen-Copolymers [1] oder der Zusammensetzung davon [2] die äußerste Schicht mindestens einer Oberfläche der Folie bildet.

#### Bevorzugte Ausführungsformen zur Durchführung der Erfindung

Die Erfindung wird nun unten detaillierter beschrieben. Das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung wird hergestellt durch Copolymerisation von Propylen und Ethylen und erfüllt die folgende Bedingung (1) bis (5):

- (1) Der Ethyleneinheitengehalt (x, Gew.-%) des Copolymers ist von 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 6 Gew.-%. Wenn x kleiner als 0,2 Gew.-% ist, kann die Heißsiegeltemperatur des Copolymers nicht zufriedenstellend verringert werden. Zusätzlich kann die Copolymerfolie unter Hitze nicht zufriedenstellend geschrumpft werden. Auf der anderen Seite ist die Kristallinität des Copolymers niedrig und die Steifigkeit gering, wenn x größer als 10 Gew.-% ist.  
 (2) Das Copolymer besitzt einen Schmelzindex (MI, g/10 min) von 0,1 bis 4 g/10 min. Wenn MI weniger als 0,1 g/10 min oder mehr als 4 g/10 min beträgt, ist das Copolymer schlecht auszuziehen, wodurch fehlerhafte Produkte entstehen.  
 (3) Die Beziehung zwischen dem Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (E, Gew.-%) des Copolymers und x erfüllt die folgenden Ungleichungen (I) und (II):

$$E \leq 0,25x + 1,1 \quad (0,2 \leq x < 6) \quad (I)$$

$$E \leq 2,6 \quad (6 \leq x \leq 10) \quad (II)$$

Wenn E den definierten Bereich überschreitet, sind die Anti-Blockeigenschaften des Copolymers gering, und zusätzlich kann die Heißsiegeltemperatur des Copolymers nicht zufriedenstellend verringert werden. Bevorzugt erfüllt die Beziehung zwischen beiden die folgenden Ungleichungen (I)' oder (II)':

$$E \leq 0,2x + 1,1 \quad (0,2 \leq x < 6) \quad (I)'$$

$$E \leq 2,3 \quad (6 \leq x \leq 10) \quad (II)'$$

- (4) Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_m$ , °C) des Copolymers gemessen mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter und x erfüllt die folgende Ungleichung (III):

$$T_m \leq 165 - 5x \quad (\text{III})$$

Wenn  $T_m$  größer als dieser Bereich ist, kann die Heißsiegeltemperatur des Copolymers nicht zufriedenstellend verringert werden, und zusätzlich ist die thermische Schrumpfung des Copolymers gering.  
 Bevorzugt erfüllt die Beziehung zwischen den beiden die folgende Ungleichung (III)':

$$T_m \leq 162 - 5x \quad (\text{III})'$$

(5) Der isotaktische Triadenanteil (mm, Mol-%) in der PPP-Sequenz des Copolymers gemessen im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist nicht weniger als 98,0 Mol-%, bevorzugt nicht weniger als 98,5 Mol-%. P bezeichnet die Propyleneinheit in dem Copolymer.

Wenn sein mm-Anteil kleiner als 98 Mol-% ist, besitzt das Copolymer eine große Menge klebriger Komponenten, was dazu führt, daß die Anti-Blockeigenschaften verringert werden. Zusätzlich sind sowohl die Kristallinität als auch die Steifigkeit des Copolymers in diesem Fall verringert. Außerdem ist der Grad der Verringerung des Schmelzpunkts des Copolymers relativ zu seinem Ethylengehalt gering, was häufig dazu führt, daß die Heißsiegeltemperatur des Copolymers relativ hoch ist.

Wenn das Copolymer, dessen mm-Fraktion außerhalb des definierten Bereiches liegt, in eine Schrumpffolie geformt wird, sind die Heißgleiteigenschaften der Folie, mit der die Objekte eingehüllt oder verpackt werden, gering.

Bevorzugt erfüllt das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung weiter die folgende Bedingung (6):

(6) Die Beziehung zwischen dem Schmelzindex (MI, g/10 min) des Copolymers und der Relaxationszeit ( $\tau$ , sek) des Copolymers, erhalten durch Frequenzdispersionsmessung bei einer Frequenz  $\omega = 10^\circ \text{ rad/sek}$ , erfüllt die folgende Ungleichung (IV):

$$\tau \geq 0,523 - 0,077 \log \text{MI} \quad (\text{IV})$$

Wenn  $\tau$  unterhalb des definierten Bereiches liegt, kann das Copolymer schlecht ausgezogen werden, wodurch Fehlprodukte entstehen. Insbesondere wenn das Copolymer ausgezogen wird, während es gereckt wird, treten viele Fehlprodukte auf.

Bevorzugt erfüllt die Beziehung zwischen beiden die folgende Ungleichung (IV)':

$$\tau \geq 0,540 - 0,077 \log \text{MI} \quad (\text{IV})'$$

Das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung, das die bevorzugte Beziehung erfüllt, kann in Folien mit viel besserer Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Steifigkeit, Anti-Blockeigenschaft und Gleitfähigkeit geformt werden, ohne daß es zu Überlagerungen mit den guten Eigenschaften, die den Polypropylenfolien eigen sind, kommt. Zusätzlich können die Folien des Copolymers glatt gereckt werden, und das Copolymer ist günstig für die Herstellung gereckter Folien.

Das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung besitzt selbst gute Eigenschaften, wie diejenigen, die oben erwähnt sind. Wenn es jedoch mit billigen Polyolefinpolymeren kombiniert wird, werden nicht nur die Kosten für die resultierenden Polymerzusammensetzungen verringert, sondern auch die Heißsiegeltemperatur der Zusammensetzung wird weiter verringert, und die Heißsiegelfestigkeit wird weiter vergrößert.

Daher stellt die Erfindung weiter eine statistische Propylen-Copolymer-Zusammensetzung bereit, die von 60 bis 95 Gew.-% des spezifischen statistischen Propylen-Copolymers und von 5 bis 40 Gew.-% eines weiteren Polyolefinpolymers, bevorzugt von 80 bis 95 Gew.-% des ersteren und von 5 bis 20 Gew.-% des letzteren umfaßt. Wenn der Gehalt des zusätzlichen Polyolefinpolymers der Zusammensetzung oberhalb von 40 Gew.-% liegt, sind die Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, die Anti-Blockfähigkeit und die Steifigkeit der Zusammensetzung sehr gering. Wenn der Anteil weniger als 5 Gew.-% beträgt, kann die Zugabe des Polyolefinpolymers die Wirkung auf die Verbesserung der Heißsiegelbarkeit der Zusammensetzung nicht zeigen.

Das Polyolefinpolymer, das in der statistischen Propylen-Copolymer-Zusammensetzung anwesend ist, schließt z. B. Ethylen-Homopolymere, Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere, Propylen-Homopolymere, Propylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere und Homopolymere von  $\text{C}_{4-10}$   $\alpha$ -Olefinen ein.

Genauer schließen die Ethylen-Homopolymere hochdichtes Polyethylen, Polyethylen mittlerer Dichte und Polyethylen niedriger Dichte ein, die Propylen-Homopolymere schließen isotaktisches Polypropylen und syndiotaktisches Polypropylen ein; und die Homopolymere der  $\text{C}_{4-10}$   $\alpha$ -Olefine schließen Polybuten und Polymethylpenten ein.

Die Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere schließen Copolymere von Ethylen und einem oder mehreren  $\text{C}_{3-10}$   $\alpha$ -Olefinen ein (mit Ausnahme der statistischen Propylen-Copolymere der Erfindung). Die  $\alpha$ -Olefine, die diese Copolymere bilden, schließen lineare Monoolefine ein, wie Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen; verzweigte Monoolefine wie 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, und 4-Methyl-1-penten; und Monoolefine, die mit aromatischen Gruppen substituiert sind, wie Styrol. Die in dieser Erfindung anwendbaren Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere können ein oder mehrere solcher  $\alpha$ -Olefin-Comonomere umfassen.

Die Propylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere schließen Copolymere von Propylen und einem oder mehreren  $\text{C}_{4-10}$   $\alpha$ -Olefinen ein.

Die diese Copolymere bildenden  $\alpha$ -Olefine schließen lineare Monoolefine ein wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen; verzweigt-kettige Monoolefine wie 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten und 4-Methyl-1-penten; und Monoolefine die mit aromatischen Gruppen substituiert sind wie Styrol. Eine oder mehrere solcher  $\alpha$ -Olefine können copolymerisiert werden, um die Copolymere zu ergeben.

Unter diesen sind Ethylen- $\text{C}_{4-10}$ - $\alpha$ -Olefin-Copolymere, Propylen-1-Buten-Copolymere und Propylen-Ethylen-1-Bu-

tenterpolymere bevorzugt. Bevorzugter sind Ethylen- $C_{4-8}$   $\alpha$ -Olefin-Copolymere, die man typischerweise LLDPE nennt. Diese Copolymere besitzen bevorzugt einen MI von 0,1 bis 4 g/10 min.

Das Verfahren für die Herstellung des statistischen Propylen-Copolymers der Erfindung wird unten beschrieben.

Das Propylen-Copolymer kann unter spezifischen Polymerisationsbedingungen in Gegenwart spezifischer Katalysatoren z. B. in der unten erwähnten Weise hergestellt werden. Solche spezifischen Bedingungen und spezifischen Katalysatoren dienen jedoch nicht der Beschränkung.

Der bei der Herstellung des Propylen-Copolymers verwendbare Katalysator umfaßt z. B. (a) eine feste Katalysatorkomponente, die im wesentlichen aus Magnesium, Titan und Halogen besteht, (b) eine Katalysatorkomponente einer organischen Metallverbindung wie einer organischen Aluminiumverbindung und (c) eine Katalysatorkomponente einer Elektronendonoverbindung, wie einer organischen Siliziumverbindung. Genauer sind die folgenden Katalysatorkomponenten hier anwendbar.

#### (a) Feste Katalysatorkomponente

Bevorzugte Träger für die feste Katalysatorkomponente können erhalten werden durch Umsetzen von metallischem Magnesium, einem Alkohol und einem Halogen und/oder einer Halogen-enhaltenden Verbindung.

Das metallische Magnesium kann in irgendeiner Form wie als Granulat, bandartig oder pulverförmig vorliegen. Bevorzugt ist das metallische Magnesium nicht mit irgendeiner Substanz, die von metallischem Magnesium verschieden ist, wie Magnesiumoxid, beschichtet.

Der Alkohol ist bevorzugt ein niederer Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methanol oder Ethanol. Besonders bevorzugt ist Ethanol, da mit ihm leicht gute Katalysatoren mit hoher Aktivität erhalten werden können.

Das Halogen ist bevorzugt Chlor, Brom oder Iod. Unter diesen ist Iod besonders bevorzugt. Als Halogen-enhaltende Verbindungen können bevorzugt  $MgCl_2$  oder  $MgI_2$  verwendet werden. Die Menge des zu verwendenden Alkohols ist bevorzugt von 2 bis 100 Mol, noch bevorzugter von 5 bis 50 Mol pro Mol des metallischen Magnesiums.

Die Menge des zu verwendenden Halogens oder der Halogen-enhaltenden Verbindung kann im allgemeinen 0,0001 Gramm-Atom oder mehr, bevorzugt 0,0005 bis 0,1 Gramm-Atom, besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,06 Gramm-Atome oder mehr, bezogen auf die Menge des Halogenatoms selbst oder auf die Menge des Halogenatoms in der Halogen-enhaltenden Verbindung, bezogen auf 1 Gramm-Atom des metallischen Magnesiums, betragen. Eine oder mehrere Halogene oder Halogen-enhaltende Verbindungen können entweder allein oder kombiniert verwendet werden.

Der Katalysatorträger zur Verwendung in der Erfindung kann im allgemeinen erhalten werden durch Umsetzen des metallischen Magnesiums, des Alkohols und des Halogens und/oder der Halogen-enhaltenden Verbindung, z. B. unter Rückfluß (bei ungefähr 79°C) bis kein Wasserstoffgas mehr gebildet wird, im allgemeinen für 20 bis 30 Stunden. Die Reaktion wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre wie unter Stickstoffgas oder unter Argongas durchgeführt.

Der so erhaltene Träger wird abfiltriert und getrocknet, wahlweise nachdem er mit einem inerten Lösungsmittel wie Heptan gewaschen wurde, und bei der Herstellung der festen Katalysatorkomponente (a) verwendet.

Der Träger ist bevorzugt annähernd granulär, während er eine enge Korngrößenverteilung besitzt, um einen scharfen Peak zu ergeben. Genauer ist die Abweichung der Form jedes Korns, das den Träger bildet, so gering wie möglich. Konkret ist die Kugelförmigkeit (S) jedes Korns, die durch die folgende Gleichung (V) dargestellt wird, bevorzugt weniger als 1,60, noch bevorzugter weniger als 1,40, und der Korngrößenverteilungsindex (P), der durch die folgende Gleichung (VI) dargestellt wird, ist bevorzugt weniger als 5,0, noch bevorzugter weniger als 4,0.

$$S = (E1/E2)^2 \quad (V)$$

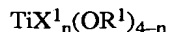
worin E1 die Länge der projizierten Grenzlinie jedes Korns bezeichnet; und E2 den Umfang eines Kreises bezeichnet, dessen Fläche die gleiche ist, wie die projizierte Fläche jedes Korns.

$$P = D90/D10 \quad (VI)$$

worin D90 die Korngröße bezeichnet, die der gewichtskumulativen Fraktion von 90% entspricht. Mit anderen Worten bedeutet D90, daß die Gewichtssumme der Körner mit einer Korngröße, die kleiner als die durch D90 dargestellte Korngröße ist, 90% der Gesamtgewichtssumme aller Körner beträgt. Das gleiche gilt auch für D10.

Die feste Katalysatorkomponente wird hergestellt durch In-Kontakt-Bringen des Trägers mit mindestens einer Titanverbindung.

Die Titanverbindung kann durch eine allgemeine Formel (VII) dargestellt werden:



worin  $X^1$  ein Halogenatom, besonders bevorzugt ein Chloratom darstellt,  $R^1$  eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe darstellt, und falls eine Mehrzahl von  $R^1$ s vorliegt, diese gleich oder verschieden sein können, und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist.

Genauer schließen die Titanverbindungen ein:  $Ti(0-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(0-C_4H_9)_4$ ,  $TiCl(0-C_2H_5)_3$ ,  $TiCl(0-i-C_3H_7)_3$ ,  $TiCl(0-C_4H_9)_3$ ,  $TiCl_2(0-C_4H_9)_2$ ,  $TiCl_2(0-i-C_3H_7)_2$ ,  $TiCl_4$ . Unter diesen ist  $TiCl_4$  besonders bevorzugt.

Im allgemeinen wird die feste Katalysatorkomponente hergestellt, indem man weiter den Träger mit einer Elektronendonoverbindung in Kontakt bringt.

Die Elektronendonoverbindung ist bevorzugt ein aromatisches Dicarboxylat, insbesondere ein Di-n-butylphthalat oder ein Diethylphthalat.

Während der Träger mit der Titanverbindung und der Elektronendonoverbindung in Kontakt gebracht wurde, wird er im allgemeinen weiter mit einer Halogen-enhaltenden Siliziumverbindung in Kontakt gebracht. Die Halogen-enhaltende

Siliziumverbindung ist bevorzugt Siliziumtetrachlorid.

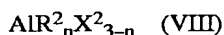
Die feste Katalysatorverbindung kann auf eine beliebige bekannte Art hergestellt werden. Z.B. wird der Träger zu einem Lösungsmittel zusammen mit einer Elektronendonoverbindung und einer Halogen-enthaltenden Siliziumverbindung, wie den unten erwähnten gegeben, dann wird eine Titanverbindung, wie die unten erwähnten, unter Rühren hinzugegeben und die Umsetzung durchgeführt. Das Lösungsmittel ist bevorzugt ein inerter Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan oder Octan. Die Elektronendonoverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol, bevorzugt 0,5 bis 5 Mol pro Mol des Trägers, bezogen auf das Magnesiumatom, verwendet; und die Titanverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 50 Mol, bevorzugt 2 bis 20 Mol pro Mol des Trägers, bezogen auf das Magnesiumatom verwendet. Die Reaktion wird durch In-Kontakt-Bringen der Komponenten miteinander durchgeführt, im allgemeinen bei einer Temperatur, die zwischen 0 und 200°C liegt, für 5 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt zwischen 30 und 150°C für 30 Minuten bis 5 Stunden.

Nach der Reaktion ist es bevorzugt, daß die gebildete feste Katalysatorkomponente mit einem inerten Kohlenwasserstoff (z. B. n-Hexan, n-Heptan) gewaschen wird.

#### (b) Organische Metall-Katalysatorkomponente

Unter den Katalysatorkomponenten ist die organische Metallverbindung bevorzugt eine organische Aluminiumverbindung.

Dafür werden weithin organische Aluminiumverbindungen, die durch die folgende allgemeinen Formel (VIII)



verwendet, worin  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe darstellt;  $\text{X}^2$  ein Halogenatom, bevorzugt Chlor- oder Bromatom darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Genauer schließen die Verbindungen Trialkylaluminiumverbindungen ein, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium und auch Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonoethoxid, Ethylaluminiumsesquichlorid, etc. Unter diesen sind Triethylaluminium und Triisobutylaluminium bevorzugt. Eine oder mehrere dieser Verbindungen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

#### (c) Elektronendonoverbindung

Unter den Katalysatorkomponenten ist die Elektronendonoverbindung, die auf das Polymerisationssystem einwirkt, bevorzugt eine organische Siliziumverbindung. Besonders bevorzugt sind Dicyclopentyltrimethoxysilan und Cyclohexylmethyldimethoxysilan.

Die feste Katalysatorkomponente wird bevorzugt in der beabsichtigten Polymerisation verwendet, nachdem sie vorbehandelt wurde. Zur Vorbehandlung wird sie bevorzugt unter Rühren mit einer kleinen Menge eingeführtem Propylen umgesetzt, wobei die feste Katalysatorkomponente, die organische Metallverbindung und eine Elektronendonoverbindung, wie die unten erwähnten, anwesend sind. Wenn die feste Katalysatorkomponente usw. in den Reaktor gegeben werden, ist es bevorzugt, daß diese Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, bevor sie hineingegeben werden, um zu vermeiden, daß die feste Katalysatorkomponente an den Innenwänden des Reaktors haftet. Das Lösungsmittel wird bevorzugt aus dem Reaktor spätestens bis zur Startphase der Reaktion entfernt. Ein solches Lösungsmittel ist bevorzugt ein inerter Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan oder ähnliches. Die organische Metallverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol pro Mol des Titanatoms in der festen Katalysatorkomponente verwendet; und die Elektronendonoverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 20 Mol, bevorzugt von 0,1 bis 5 Mol pro Mol des Titanatoms in dem festen Katalysator verwendet. Propylen wird zu dem Katalysatorsystem bei einem Propylenpartialdruck gegeben, der höher als der Atmosphärendruck ist, mit dem der feste Katalysator vorbehandelt wird, bevorzugt bei 0 bis 100°C für 0,1 bis 24 Stunden. Nach der Reaktion wird der vorbehandelte Katalysator bevorzugt mit einem inerten Kohlenwasserstoff wie n-Hexan oder n-Heptan gewaschen.

Das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung wird hergestellt z. B. durch Fördern vorbestimmter Mengen von Propylen und Ethylen in Gegenwart der festen Katalysatorkomponente, der organischen Metallverbindung und der Elektronendonoverbindung (alle wie oben erwähnt), und Umsetzen unter Rühren. Die feste Katalysatorkomponente, die in der Polymerisation verwendet wird, wird bevorzugt in einen Reaktor eingeführt, nachdem sie in einem geeigneten Lösungsmittel, wie dem oben erwähnten inerten Kohlenwasserstoff gelöst wurde, um zu verhindern, daß die feste Katalysatorkomponente an den Innenwänden des Reaktors haftet. Das Lösungsmittel wird aus dem Reaktor bevorzugt spätestens in der Anfangsphase der Reaktion entfernt. Die Polymerisation wird im allgemeinen so durchgeführt, daß z. B. die Monomere bei einem Propylenpartialdruck, der nicht niedriger als Atmosphärendruck ist, bevorzugt zwischen Atmosphärendruck und 40 kg/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur, die zwischen -80 und 150°C liegt, bevorzugt zwischen 20 und 150°C, copolymerisiert werden. Die organische Metallverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 400 Mol, bevorzugt 1 bis 200 Mol pro Mol des Titanatoms in der festen Katalysatorkomponente verwendet; und die Elektronendonoverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 100 Mol, bevorzugt 1 bis 50 Mol pro Mol des Titanatoms im festen Katalysator verwendet.

Der Ethylengehalt des statistischen Propylen-Copolymers der Erfindung kann durch Steuerung des Ethylenpartialdrucks und der Menge des in das Polymerisationssystem eingeführten Ethylens verändert werden; und das Molekulargewicht davon kann verändert werden durch Steuerung der Wasserstoffmenge, die in das Polymerisationssystem eingeführt wird.

Durch das oben erwähnte Verfahren kann Ethylen statistisch mit dem Propylen copolymerisiert werden, während eine

hohe Stereospezifität der PPP-Sequenz des resultierenden statistischen Propylen-Copolymers sichergestellt wird, was dazu führt, daß das Copolymer eine hohe Kristallinität und einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt. Da die Copolymerisierbarkeit des Comonomers Ethylen in dem Verfahren gut ist, kann zusätzlich der Schmelzpunkt des resultierenden Copolymers, selbst wenn eine geringe Menge des Comonomers verwendet wird, gut verringert werden.

Da die Ethylenmoleküle relativ gleichförmig in das statistische Propylen-Copolymer eingeführt werden, ist der Ethylengehalt des Copolymers einheitlich, und die Ethylengehaltverteilung im Copolymer ist eng. Das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung, das durch dieses Verfahren hergestellt wurde, enthält eine reduzierte Menge an klebrigen Komponenten, die das Blocken der Folien des Copolymers verursachen. Die klebrigen Komponenten in dem Copolymer können als Gehalt des Copolymers, der in siedendem Diethylether löslich ist, gemessen werden. Zusätzlich besitzen die Folien des Copolymers eine gute Reckbarkeit, wie im folgenden demonstriert wird, und die gereckten Folien besitzen eine gute Wärmeschrumpfbarekeit.

Die Polyolefinpolymere, die in der statistischen Propylen-Copolymer-Zusammensetzung der Erfindung enthalten sind, können durch ein beliebiges Verfahren hergestellt werden, worin ein sogenanntes Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet wird, das einen festen Katalysator einer Titanverbindung-tragenden Magnesiumhalogenidverbindung und eine organische Aluminiumverbindung wahlweise zusammen mit einem Elektronendonator umfaßt. Zusätzlich können diese Polymere auch durch ein anderes bekanntes Verfahren hergestellt werden, bei dem ein sogenannter Metallocen-Katalysator verwendet wird, der eine Übergangsmetallverbindung, die an mindestens eine Cyclopentadienylgruppe oder deren Derivat koordiniert ist, und ein Aluminnoxan oder eine Verbindung, die fähig ist, mit der Übergangsmetallverbindung einen ionischen Komplex zu bilden, umfaßt.

Das statistische Propylen-Copolymer und seine Zusammensetzung der Erfindung kann wahlweise mit irgendeinem anderen Additiv, in irgendeinem bekannten Verfahren z. B. unter Verwendung eines Taumel-Mischers oder eines Henschel-Mischers vermischt werden, dann wahlweise in der Schmelze verknetet werden, z. B. in einem Einschnuckenextruder, einem Doppelschnuckenextruder, einer Knetmaschine oder einem Banbury-Mischer und danach weiterhin wahlweise in Pellets granuliert werden, die in Folien ausgezogen werden können.

Die wahlweise vorhandenen Additive schließen z. B. Antioxidationsmittel, Neutralisierungsmittel, Gleitmittel, Antiblockmittel und antistatische Mittel ein.

Im folgenden werden nun detailliert Folien und gereckte Folien des statistischen Propylen-Copolymers oder seiner Zusammensetzung; und mehrschichtige Laminatfolien und gereckte mehrschichtige Laminatfolien, die mindestens eine Schicht der Folie oder der gereckten Folie bevorzugt als äußerste Schicht enthalten, beschrieben.

Die Folie wird aus dem statistischen Propylen-Copolymer oder dessen Zusammensetzung durch irgendeine bekannte Schmelzextrusion hergestellt. Die gereckte Folie wird durch monoaxiales oder biaxiales Recken der ungereckten Folie hergestellt. Die gereckte Folie ist bevorzugt eine biaxial gereckte Folie.

Für die Schmelzextrusion wird bevorzugt ein T-Spritzgießverfahren oder ein Aufblas-Ausziehverfahren verwendet.

Die so hergestellte nicht gereckte Folie kann gereckt werden, um eine gereckte Folie zu ergeben. Die nicht gereckte Folie, die in einem T-Spritzgießverfahren hergestellt wurde, kann im allgemeinen durch ein Spannrahmenverfahren gereckt werden, wohingegen diejenige, die durch ein Aufblas-Ausziehverfahren hergestellt wurde, im allgemeinen in einem Schlauchverfahren gereckt werden kann. Bei diesen Reckverfahren wird die ungereckte Folie biaxial um das 1,5- bis 20-fache, bevorzugt das 2- bis 15-fache gereckt. In dem Spannrahmenverfahren kann die Folie gleichzeitig in der Längsrichtung und in der Querrichtung gereckt werden, oder alternativ kann sie zunächst in der Längsrichtung und dann in der Querrichtung und umgekehrt gereckt werden. Die Dicke der ungereckten Folie kann im allgemeinen von 100 bis 700 µm, bevorzugt von 200 bis 500 µm betragen.

Die Erwärmungsbedingungen für das Recken und die Reckgeschwindigkeit können geeignet bestimmt werden, abhängig von dem Ethylengehalt und dem MI-Wert des statistischen Propylen-Copolymers, dem Typ und der Menge des Polyolefins in der Copolymerzusammensetzung, der Dicke der ungereckten Folie und der Reck-Vergrößerung.

Die mehrschichtige Laminatfolie der Erfindung umfaßt mindestens eine Schicht eines statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung und eine oder mehrere Schichten anderer thermoplastischer Harze. Die gereckten mehrschichtigen Laminatfolien der Erfindung werden durch monoaxiales oder biaxiales Recken der ungereckten mehrschichtigen Laminatfolien hergestellt. Im allgemeinen ist die gereckte mehrschichtige Laminatfolie eine biaxial gereckte Folie.

Die anderen thermoplastischen Harze schließen z. B. Polyolefinharze ein, wie Polypropylen, Polyesterharze und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA). Die gereckten mehrschichtigen Laminatfolien der Erfindung umfassen mindestens eine Folienschicht eines statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung der Erfindung. Bevorzugt ist mindestens die äußerste Oberfläche der Schicht der Laminatfolie eine Folienschicht des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung der Erfindung, die als Siegelschicht wirkt.

Um die mehrschichtige Laminatfolie der Erfindung herzustellen, werden z. B. die Folien, die das Laminat bilden, getrennt durch Schmelzextrusion wie diejenige, die oben erwähnt ist, hergestellt und dann durch die bekannte Trockenlamination miteinander laminiert, oder alternativ werden die Folien, die das Laminat aufbauen, während sie zu einem Laminat integriert werden, koextrudiert, durch einen bekannten Koextruder, der mit einer Mehrzahl von Ko-Extrusionsdüsen ausgerüstet ist. Die so erhaltenen nichtgereckten Laminatfolien können in der gleichen Weise wie oben gereckt werden, um gereckte mehrschichtige Laminatfolien zu bilden. Die Dicke der nichtgereckten Laminatfolien beträgt im allgemeinen von 100 bis 700 µm, bevorzugt von 200 bis 500 µm.

Das statistische Propylen-Copolymer und seine Zusammensetzung besitzen eine gute Reckbarkeit, und sie sind stabil, während sie in Folien ausgezogen werden. Sie sind daher bei den neuesten Hochgeschwindigkeits-Ausziehmaschinen, die in großem Maßstab arbeiten, geeignet.

Die Folien besitzen eine gute Steifigkeit, Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißgleitfähigkeit, Anti-Blockeigenschaft und Kaltgleiteigenschaft. Die mehrschichtigen Laminatfolien, die mindestens eine Schicht der Folie aufweisen, besitzen eine gute Steifigkeit. Insbesondere besitzen diejenigen, die eine Folienschicht des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung als äußerste Schicht aufweisen, eine gute Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißgleitei-

genschaft, Anti-Blockeigenschaft und Kaltgleiteigenschaft. Solche Folien sind daher extrem nützlich als Einwickel- und Verpackungsfolien für viele Zwecke.

Auch die gereckten Folien der Erfindung besitzen eine gute Steifigkeit, Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißgleitfähigkeit, Anti-Blockfähigkeit und Kaltgleiteigenschaft, und zusätzlich besitzen sie eine gute Heißschrumpbarkeit. Die gereckten mehrschichtigen Laminatfolien, die mindestens eine solche gereckte Folienschicht umfassen, besitzen eine gute Steifigkeit und Wärmeschrumpbarkeit. Insbesondere diejenigen, die eine Folienschicht eines statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung als äußerste Schicht umfassen, besitzen gute Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißgleiteigenschaften, Anti-Blockeigenschaften und Kaltgleiteigenschaften. Daher sind diese gereckten Folien extrem nützlich als Einwickel- und Verpackungsfolien für viele Zwecke, insbesondere als Einwickel- oder Verpackungs-

Schrumpffolien. Die Erfindung wird nun detaillierter im Hinblick auf die folgenden Beispiele beschrieben, die jedoch den Umfang der Erfindung nicht beschränken sollen.

Zunächst werden Verfahren für die Bestimmung der Eigenschaften der Harze, das Verfahren zur Bildung der Folien und das Verfahren zur Bewertung der Qualität der Folien erwähnt.

#### (A) Verfahren zur Bestimmung der Eigenschaften der Harze

##### 1) Ethylengehalt des Copolymers (x, Gew.-%):

Um den Ethylengehalt des Copolymers zu bestimmen, wird das Copolymer in eine Folie mit einer Dicke von 300 µm unter den unten erwähnten Bedingungen ausgezogen, und die Extinktion der Folie bei 718 und 733 cm<sup>-1</sup> mit einem FT/IR5300 (hergestellt durch Nippon Bunko KK) gemessen. Aus der so gemessenen Extinktion wurde der Ethylengehalt, x, des Copolymers entsprechend den unten erwähnten Gleichungen erhalten.

Ausziehbedingungen:

Preßtemperatur: 220°C

Druck in der Heißpresse oder Kaltpresse: 50 kg/cm<sup>2</sup>G

Zeitraum der Vorerwärmung: 5 min

Zeitraum der Heißpressung: 5 min

Zeitraum der Kaltpressung: 3 min

IR-Bedingungen:

Anzahl der Integrationen: 20

Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>

Ethylengehalt (x, Gew.-%):

$x_1 = 0,599 \times (A_{733}/d \cdot 1) - 0,161 \times (A_{718}/d \cdot 1)$

$x_1 = 0,599 \times (A_{718}/d \cdot 1) - 0,161 \times (A_{733}/d \cdot 1)$

$x_1 = 0,809 \times (x_1 + x_2)$

worin;

A<sub>718</sub> die Extinktion bei 718 cm<sup>-1</sup> ist;

A<sub>733</sub> die Extinktion bei 733 cm<sup>-1</sup> ist;

d 0,9 ist; und

l die Dicke der Probe ist.

2) Schmelzindex (MI, g/10 min):

Der Schmelzindex des Copolymers wurde bei einer Temperatur von 230°C unter einer Belastung von 2160 g entsprechend JIS K7210 gemessen.

3) Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (E, Gew.-%):

3 g Pellets einer Copolymerprobe, die gemahlen war, um ein 1 mm Ø Sieb zu passieren, wurden in einen zylindrischen Filter gegeben, während 160 ml eines Extraktionslösungsmittels aus Diethylether in einen Flachbodenkolben gegeben wurden. Die Pellets wurden mit einem Lösungsmittel unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktors mit einer Rückflußfrequenz von etwa 1 mal/5 min für 10 Stunden extrahiert. Nach der Extraktion wurde der Diethylether unter Verwendung eines Verdampfers zurückgewonnen, und dann wurde in einem Vakuumtrockner bis zum konstanten Gewicht getrocknet, woraus der Extraktionsgehalt der Probe in siedendem Diethylether erhalten wurde.

4) Schmelzpunkt des Copolymers gemessen mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (T<sub>m</sub>, °C):

Unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters (DSC7, hergestellt durch Perkin-Elmer Co.) wurden zunächst 10 mg einer Copolymerprobe in einer Stickstoffatmosphäre bei 230°C für 3 Minuten geschmolzen und dann auf 40°C mit einer Kühlgeschwindigkeit von 10°C/min abgekühlt. Dann wurde die Probe bei 40°C für 3 Minuten gehalten und dann mit einer Aufwärmgeschwindigkeit von 10°C/min erwärmt, um eine endotherme Schmelzkurve der Probe zu erhalten. Die Peakspitze des höchsten Peaks der Kurve bedeutet den Schmelzpunkt der Probe.

5) Isotaktischer Triadenanteil in der PPP-Sequenz des Copolymers und der Folie gemessen im <sup>13</sup>C-NMR (mm, Mol-%):

Der Anteil der isotaktischen Triaden in der PPP-Sequenz des Propylen-Copolymers oder der Propylen-Copolymerfolie der Erfindung bezeichnet den isotaktischen Anteil der Triadeneinheiten in der PPP-Sequenz der molekularen Copolymerketten, die das Propylen-Copolymer oder die Propylen-Copolymerfolien bilden, und kann aus dem C-NMR-Spektrum des Copolymers oder der Folie erhalten werden.

Der Anteil mm des Propylen-Homopolymers kann aus der folgenden Gleichung (IX) erhalten werden:

$$mm = [Imm/(Imm + Imr + Irr)] \times 100 \text{ (Mol-\%)} \quad (IX)$$

worin Imm, Imr und Irr jeweils die Peakintensität in jeder der drei Methylkohlenstoffregionen, mm, mr und rr im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Homopolymerprobe bedeuten. Die mm-Region liegt zwischen 21,4 und 22,2 ppm der che-



mischen Verschiebungen; die *mr*-Region liegt zwischen 20,6 und 21,4 ppm der chemischen Verschiebungen, und die *rr*-Region liegt zwischen 19,8 und 20,6 ppm der chemischen Verschiebungen.

Auf der anderen Seite wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines statistischen Propylen-Copolymers die chemische Verschiebung des Methylkohlenstoffs in der Propyleneinheit durch die benachbarte Ethyleneinheit beeinflusst. Genauer erscheint der Absorptionspeak, der sich aus der Methylgruppe der Propyleneinheit, die in der EPE-Sequenz des Copolymers vorliegt, in der *rr*-Region, während der Absorptionspeak, der sich vom Methylkohlenstoff der Propyleneinheit, die im Zentrum der PPE-Sequenz des Copolymers vorliegt, ableitet, in der *mr*-Region erscheint.

Die Absorptionspeakintensität, die sich vom Methylkohlenstoff der Propyleneinheit, die in der EPE-Sequenz vorliegt, ableitet, entspricht der Peakintensität für T $\delta\delta$  (33,3 ppm). Die Absorptionspeakintensität, die sich vom Methylkohlenstoff der Propyleneinheit, die im Zentrum der PPE-Sequenz vorliegt, ableitet, entspricht der Peakintensität für S $\alpha\gamma$  (38,0 ppm).

Um die isotaktische Triadenfraktion in der PPP-Sequenz des statistischen Propylen-Copolymers zu erhalten, wird die folgende Gleichung (X) verwendet:

$$mm = \text{Imm}/[\text{Imm} + (\text{Imr} - \text{S}\alpha\gamma) + (\text{Irr} - \text{T}\delta\delta)] \times 100 \text{ (mol\%)} \quad (\text{X})$$

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Copolymerprobe wurde erhalten unter Verwendung einer NMR-Meßvorrichtung JNM-EX400 Modell (hergestellt durch Nippon Electronic Co.) unter den unten erwähnten Bedingungen.

Probenkonzentration: 220 mg/3 ml NMR-Lösungsmittel

NMR-Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorobenzol/deuteriertes Benzol (90/10, Vol-%)

Temperatur: 130°C

Pulsbreite: 45°

Pulsfrequenz: 4 Sekunden

Anzahl der Integration: 4000

6) Relaxationszeit ( $\tau$ , sek):

Unter Verwendung eines Rotationsrheometers (hergestellt durch Rheometrics Co.) wurde eine Copolymerprobe auf eine Cohn-Platte (Durchmesser 25,0 mm; Cohn-Winkel 0,10 Radianten) einer Frequenzdispersion bei einer Temperatur von 175°C und einer Frequenz von  $\omega_0 = 10^\circ$  Rad/sek unterworfen. Die Relaxationszeit der Probe ( $\tau$ , sek) wurde wie folgt erhalten.

$$G^*(i\omega) = s^*/g^* = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

worin  $G^*(i\omega)$  ein Komplexmodul der Viskoelastizität der Probe bezeichnet, die durch  $\sigma^*/\gamma^*$  definiert ist;

$\sigma^*$  die Spannung der Probe bezeichnet;

$\gamma^*$  die Belastung der Probe bezeichnet.

$$\tau(\omega) = G'(\omega)/\omega G''(\omega)$$

worin  $\omega$  die Frequenz (Rad/sek.) bezeichnet;

$G'$  das Elastizitätsspeichermodul bezeichnet;

$G''$  das Elastizitätsverlustmodul bezeichnet.

#### (B) Verfahren zur Bildung nicht gereckter Folien

Pellets des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon, erhalten in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen, wurden in Folien bei einer Harztemperatur von 230°C unter Verwendung einer Aufblas-Ausziehmaschine, die drei 43 mm  $\Phi$  (Durchmesser) Extruder und kreisförmige 50 mm  $\Phi$  Düsen umfaßte. Um mehrschichtige Laminatfolien herzustellen, wurden verschiedene Copolymere oder Zusammensetzungen, die den Aufbau-schichten entsprachen, verwendet.

Die Menge des zu extrudierenden Harzes und die Folienaufnahmegeschwindigkeit wurden auf der Grundlage der Dicke der schließlich erhaltenen Folie und der Reck-Vergrößerung der Folie bestimmt, und lag zwischen 10 und 60 kg/hr und zwischen 3 und 20 m/min.

#### (C) Verfahren zur Bildung gereckter Folien

Unter Verwendung einer Schlauchfolienreckmaschine, die zwei Paare oberer und unterer Abquetschwalzen und zwei Erwärmungsöfen, einen Vorwärmofen und einen Hauptwärmofen, die zwischen diesen Paaren von Abquetschrollen angeordnet waren, umfaßte, wurden die ungereckten schlauchförmigen Folien, die in (B) erhalten wurden, unter Wärme gereckt, um gereckte Folien zu erhalten. Die ungereckten mehrschichtigen Laminatfolien wurden in der gleichen Weise gereckt, um gereckte mehrschichtige Laminatfolien zu erhalten.

Hinsichtlich der Reckbedingungen wurde die Temperatur jedes Aufwärmofens so eingestellt, daß die Oberfläche der ungereckten Folie zwischen 100 und 120°C unmittelbar vor dem Recken sein konnte, und die so erwähnte Folie wurde biaxial auf eine Reck-Vergrößerung MD  $\times$  TD von 30-fach gereckt. Für die biaxiale Reck-Vergrößerung kann die Kombination der Reck-Vergrößerung in Längsrichtung (in Maschinenrichtung MD) und in der Querrichtung (in Querrichtung TD) geeignet bestimmt werden, so daß eine optimale Folienblasenstabilität vorliegt. Dabei wird die biaxiale Reck-Vergrößerung sehr genau auf der Grundlage einer Standard-MD-Vergrößerung von 6-fach und einer Standard-TD-Vergrößerung von 5-fach eingestellt.

## (D) Wärmebehandlung der gereckten Folien

In der Schlauchfolienreckmaschine wurde die gereckte Folie und die gereckte mehrschichtige Laminatfolie bei 70°C für 10 Sekunden getempert.

## (E) Bewertung der Qualität der Folien

Nachdem jede Folie bei einer Temperatur von  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  und einer Feuchtigkeit von  $50 \pm 10\%$  für 16 Stunden oder länger gelagert worden war, wurde sie auf ihre Folienqualität im Hinblick auf die folgenden Eigenschaften bei der Temperatur und der Feuchtigkeit gemessen.

## 1) Heißsiegelbarkeit:

Die Heißsiegelbarkeit jeder Folienprobe wurde entsprechend JIS K-1707 bewertet. Die Heißsiegelbedingungen sind wie unten erwähnt. Die Temperatur des Heißsiegelstabs wurde unter Verwendung eines Oberflächenthermometers als Oberflächentemperatur kalibriert. Nach dem Heißsiegeln wurde die Probe bei Raumtemperatur für einen ganzen Tag belassen und danach bei Raumtemperatur und einer Abschälgeschwindigkeit von 200 mm/min mit einem T-förmigen Abschälverfahren abgeschält, um ihre Schälfestigkeit zu erhalten. Die Heißsiegeltemperatur wurde aus der Heißsiegeltemperatur-Schälfestigkeitskurve erhalten, um eine Schälfestigkeit von 300 g/15 min zu ergeben.

Heißsiegeltemperatur: 1 sek

Versiegelte Fläche: 15×10 mm

Siegeldruck: 2 kg/cm<sup>2</sup> Siegeltemperatur: mehrere Punkte zur Interpolation der Heißsiegeltemperatur

## 2) Thermische Schrumpfung:

Jede Folienprobe wurde in Teststücke einer Breite von 15 mm und einer Länge von 200 mm geschnitten, die durch zwei Punkte in einem Abstand von 100 mm dazwischen in der Längsrichtung markiert wurden. Diese Teststreifen wurden in ein Glycerinbad mit einer Temperatur von 80, 100 oder 120°C für 10 Sekunden eingetaucht, dann entnommen und auf Raumtemperatur für 5 Minuten abgekühlt, worauf die Entfernung (mm) zwischen den zwei markierten Punkten in jeder Probe gemessen wurde. Die thermische Schrumpfung der Folie wurde aus der folgenden Gleichung erhalten.

Thermische Schrumpfung (%) =  $[(100 - \text{Abstand zwischen den Punkten in der eingetauchten Probe})/100] \times 100$

## 3) Äußere Erscheinung der schrumpfverpackten Objekte:

Sofortnudelbecher und Papierbehälter wurden etwas lose mit jeder Folienprobe verpackt, und die Öffnung der Verpackungsfolie wurde versiegelt. Die so verpackten Objekte wurden auf ein Band gegeben und durch einen Heißluftzirkulationsheizofen NS-350 Typ (hergestellt durch Kyowa Electric Co.) (dies wird im folgenden als Schrumpftunnel bezeichnet) geführt, wobei die Verpackungsfolie schrumpfte. Die äußere Erscheinung der verpackten Objekte wurde visuell auf die Form der Ecken und die Faltenbildung in den Ecken beobachtet.

## 4) Heißgleiteigenschaften:

Unmittelbar nachdem sie den Schrumpftunnel passiert hatten, wurden zwei verpackte Objekte in Kontakt miteinander gehalten, worauf untersucht wurde, ob zwischen den beiden Blocken vorlag oder nicht. Zusätzlich wurde, während der Schrumpftunnel passiert wurde, die Fördereinrichtung untersucht, ob es leicht war den Schrumpftunnel zu passieren oder nicht.

## 5) Zugelastizitätsmodul:

Jede Folienprobe wurde einem Zugversuch gemäß JIS K7127 unter den unten erwähnten Bedingungen unterworfen.

Kopfplattengeschwindigkeit: 500 mm/min

Richtung: Maschinenrichtung (MD)

Belastungszelle: 10 kg

## 6) Anti-Blockeigenschaften:

Zwei Folienprobe wurden aneinander geklebt unter den unten erwähnten Bedingungen und dann unter den unten erwähnten Bedingungen abgeschält, wobei die Abschälfestigkeit gemessen wurde, aus der die Anti-Blockeigenschaften der Folienprobe ermittelt wurden.

Klebebedingungen:

Temperatur: 60°C

Zeit: 3 Stunden

Belastungsgewicht: 36 g/cm<sup>2</sup>

Abschälbedingungen

Schälgeschwindigkeit: 20 mm/min

Belastungszelle: 2 kg

Für die Anti-Blockeigenschaften wurden die beiden Folienproben aneinandergeklebt mit der inneren Oberfläche einer Folie gegenüber der inneren Oberfläche der anderen Folie (innere Oberfläche/innere Oberfläche) oder mit der äußeren Oberfläche einer Folie gegenüber der äußeren Oberfläche der anderen Folie (äußere Oberfläche/äußere Oberfläche).

## 7) Kaltgleiteigenschaften:

Ein Streifen, beschichtet mit einer Folienprobe, wurde auf eine Glasplatte, beschichtet mit der gleichen Folienprobe, gegeben, und die Glasplatte wurde allmählich geneigt, worauf der Winkel ( $\theta$ ) der Glasplatte bei dem der Faden zu gleiten begann, gemessen wurde. Der Wert von  $\tan \theta$  bezeichnet die Gleiteigenschaften der Probe. Dabei wurde ein Reibungswinkelmeßgerät (hergestellt durch Toyo Seiki Seisaku-sho Co.) verwendet, und der Test wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

# DE 197 49 765 A 1

Beziehung der Oberflächen für die Messung: innere Oberfläche/innere Oberfläche, oder äußere Oberfläche/äußere Oberfläche

Neigungsgeschwindigkeit: 2,7°/sek

Gewicht des Streifens: 1 kg

Querschnittsfläche des Streifens: 65 cm<sup>2</sup>

Grenzflächendruck: 15 g/cm<sup>2</sup>

8) Transparenz (Trübung und Glanz):

Die Trübung und der Glanz jeder Folienprobe wurde entsprechend JIS K7105 gemessen, welche die Transparenz der Probe angibt.

## Beispiel 1

(1) Herstellung der Magnesiumverbindung:

Ein Reaktor (Innenvolumen: 500 Liter), ausgerüstet mit einem Rührer, wurde vollständig mit Stickstoffgas geflutet, und 97,2 kg Ethanol, 640 g Iod und 6,4 kg metallisches Magnesium wurden hinzugegeben, und unter Rühren und Rückfluß umgesetzt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr bildete. Somit wurde ein festes Reaktionsprodukt gebildet. Die Reaktionsmischung, die dieses feste Produkt enthielt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet, um die Ziel-Magnesiumverbindung (Träger des festen Katalysators) zu ergeben.

(2) Herstellung der festen Katalysatorkomponente:

Ein Reaktor (Innenvolumen: 500 Liter), ausgerüstet mit einem Rührer, wurde vollständig mit Stickstoffgas geflutet, und 30 kg der (nicht gemahlenen) Magnesiumverbindung, 150 Liter reines Heptan (n-Heptan), 4,5 Liter Siliziumtetrachlorid und 5,4 Liter Di-n-butylphthalat wurden hinzugegeben. Das Reaktionssystem wurde bei 90°C gehalten, 144 Liter Titanatetrachlorid wurden unter Rühren hinzugegeben und bei 110°C für 2 Stunden umgesetzt. Als nächstes wurde die feste Komponente abgetrennt und mit reinem Heptan bei 80°C gewaschen, 228 Liter Titanatetrachlorid wurden hinzugegeben und bei 110°C für 2 Stunden umgesetzt. Nach vollständigem Waschen mit reinem Heptan wurde die feste Katalysatorkomponente erhalten.

(3) Vorbehandlung:

230 Liter reines Heptan wurden in den Reaktor (Innenvolumen 500 Liter), ausgerüstet mit einem Rührer, gegeben, und 25 kg der festen Katalysatorkomponente, 1,0 Mol/Mol bezogen auf das Titanatom in der festen Katalysatorkomponente, Triethylaluminium und 1,8 Mol/Mol, ebenfalls bezogen auf das Titanatom in der festen Katalysatorkomponente, Dicyclopentylmethoxysilan wurden hinzugegeben. Als nächstes wurde Propylen in den Reaktor gegeben, um einen Propylenpartialdruck von 0,3 kg/cm<sup>2</sup>G zu erreichen und für 4 Stunden bei 25°C umgesetzt. Nach der Reaktion wurde die feste Katalysatorkomponente mehrere Male mit reinem Heptan gewaschen und dann mit Kohlendioxid für 24 Stunden unter Rühren verarbeitet.

(4) Polymerisation:

In einen Polymerisationsreaktor (Innenvolumen: 200 Liter), ausgerüstet mit einem Rührer, wurde die vorbehandelte feste Katalysatorkomponente mit einer Geschwindigkeit von 3 mmol/h, bezogen auf das Titanatom in der Komponente, zusammen mit 4 mmol/kg-PP Triethylaluminium und 1 mmol/kg-PP Dicyclopentylmethoxysilan gefördert, und Propylen und Ethylen wurden hinzugegeben, und bei einer Copolymerisationstemperatur von 80°C unter einem Copolymerisationsdruck (Gesamtdruck) von 28 kg/cm<sup>2</sup>G copolymerisiert. In dieser Copolymerisation wurde die Ethylenkonzentration im Reaktor auf 3,2 Mol-% eingestellt, während die Wasserstoffkonzentration darin 3,1 Mol-% betrug; wodurch das erhaltene Copolymer den vorgegebenen Ethylengehalt und das vorgegebene Molekulargewicht besaß.

Die Ethylenkonzentration und die Wasserstoffkonzentration wurden durch Analyse der Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor durch Gaschromatographie bestimmt.

(5) Formulierung der Additive:

Die folgenden Additive wurden zu dem so erhaltenen Propylen-Copolymer gegeben und die resultierende Mischung wurde verknetet und in Pellets extrudiert unter Verwendung eines Kneters.

1) Antioxidationsmittel

Irganox 1010 (Ciba-Spezialitäten-Chemikalien): 1000 ppm

Irgafos 168 (Ciba-Spezialitäten-Chemikalien): 1000 ppm

2) Neutralisierungsmittel, Calciumstearat: 1000 ppm

3) Anti-Blockhilfsmittel, Siliziumdioxidverbindung: 2000 ppm

4) Gleithilfsmittel, Erucasäureamid: 1000 ppm

Die Harzeigenschaften der Pellets der so erhaltenen statistischen Propylen-Copolymere wurden entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (A) bewertet. Diese Pellets wurden ausgezogen und in Folien entsprechend den Verfahren (B) bis (D), die oben erwähnt sind, gereckt. Die Qualität der Folien wurde entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (E) bewertet. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 unten gezeigt.

Die Dicke jeder nichtgereckten Folie betrug 365 µm und die der gereckten Folie betrug 12 µm.

## Beispiel 2

Das statistische Propylen-Copolymer wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Ethylenkonzentration und die Wasserstoffkonzentration im Copolymerisationsschritt (4) auf 2,9 Mol-% bzw. 1,6 Mol-% verändert wurden, um dadurch den Ethylengehalt und das Molekulargewicht des Copolymers zu steuern. Dieses wurde entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (A) bewertet und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 1

Ein statistisches Propylen-Copolymer wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Diethylphthalat anstelle von Di-n-butylphthalat verwendet wurde, daß Cyclohexylmethyldimethoxysilan anstelle von Dicyclopentylmethoxysilan verwendet wurde und daß die Ethylenkonzentration und die Wasserstoffkonzentration im Polymerisationsschritt 2,5 Mol-% bzw. 3,6 Mol-% betrugen. Dieses wurde entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (A) bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 2

Ein statistisches Propylen-Copolymer wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Diethylphthalat anstelle von Di-n-butylphthalat verwendet wurde, daß Cyclohexylmethyldimethoxysilan anstelle von Dicyclopentylmethoxysilan verwendet wurde und daß die Ethylenkonzentration und die Wasserstoffkonzentration im Polymerisationsschritt 3,3 Mol-% bzw. 2,5 Mol-% betrugen. Dieses wurde entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (A) bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 3

Ein statistisches Propylen-Copolymer wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Ethylenkonzentration und die Wasserstoffkonzentration im Polymerisationsschritt (4) 2,0 Mol-% bzw. 5,3 Mol-% betrugen. Das Copolymer wurde entsprechend der oben erwähnten Verfahren (A) bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 4

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde ein kommerziell erhältliches Polypropylen ausgezogen und gereckt und seine Folienqualität bewertet.  
Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammen mit den Harzeigenschaften des Polymers angegeben.

Tabelle 1

		Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl.- Bsp. 1	Vgl.- Bsp. 2	Vgl.- Bsp. 3	Vgl.- Bsp. 4
Harz- eigen- schaf- ten	Ethylengehalt (Gew.-%)	4,2	4,0	3,5	4,4	3,9	4,3
	MI (g/10 min)	2,3	1,8	2,9	2,0	6,7	2,5
	Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (Gew.-%)	1,5	1,4	2,7	3,0	1,8	1,5
	Schmelzpunkt (°C)	137,2	139,4	142,6	139,2	136,9	137,8
	Isotaktische Triadenfraktion (Mol-%)	99,3	99,4	97,0	96,8	99,1	97,3
	Relaxationszeit $\tau$ , sek	0,532	0,584	0,525	0,563	0,376	0,544
Folien- qualität	Foliendicke, $\mu\text{m}$	12	12	12	12	-	12
	Formbarkeit	gut	gut	gut	gut	nicht ausziehbar	gut
	Heißsiegeltemperatur °C	146	147	156	153	-	152
	Thermische Schrumpfung (%)						
	80°C	5	5	5	10	-	10
	100°C	15	15	15	20	-	20
	120°C	40	40	35	40	-	40
	Äußere Erscheinung der schrumpfverpackten Objekte						
	Heißgleiteigenschaften	gut	gut	gut	gut	-	gut
		gut	gut	schlecht	schlecht	-	schlecht
	Zugelastizitätsmodul, MPa, MD	1720	1950	1460	1490	-	1370
	Bruchdehnung/Festigkeit %/MPa	26/ 115	28/ 107	26/ 109	27/ 112	-	30/ 116
	Anti-Blockeigenschaften, N/m <sup>2</sup>						
	Oberfläche: innere/innere	24	21	72	77	-	108
	Oberfläche: äußere/äußere	19	18	60	61	-	97
	Gleiteigenschaften tan $\theta$ Oberfläche:						
	innere/innere	0,37	0,36	0,42	0,39	-	0,97
	Oberfläche: äußere/äußere	0,42	0,43	0,50	0,47	-	0,83
	Trübung/Glanz %/%	2,0/ 127	2,2/ 122	1,9/ 128	2,3/ 124	-	1,5/ 132

## Beispiel 3

Unter Verwendung des statistischen Propylen-Copolymers, das in Beispiel 1 erhalten worden war (im folgenden als RPP bezeichnet) und eines kommerziell erhältlichen Polypropylen (das gleiche wie das in Vergleichsbeispiel 4 hergestellte, das im folgenden als PP bezeichnet wird), wurde eine mehrschichtige Laminatfolie entsprechend dem Verfahren (B) hergestellt, die entsprechend dem Verfahren (C) gereckt wurde und dann entsprechend dem Verfahren (D) verarbeitet wurde.

Die mehrschichtige Laminatfolie besaß den Schichtaufbau RPP/PP/RPP im Verhältnis 1/2/1.

# DE 197 49 765 A 1

Die Dicke der nichtgerekten Folie betrug 356 µm, und die der gerekten Folie 12 µm. Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

## Beispiel 4

Eine mehrschichtige Laminatfolie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, ausgenommen, daß ihr Schichtaufbau PP/RPP/PP im Verhältnis 1/2/1 war. Diese wurde wie oben bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 gezeigt.

## Beispiel 5

Unter Verwendung von RPP (erhalten in Beispiel 1), PP, und einem weiteren kommerziell erhältlichem linearen Polyethylen niedriger Dichte (Moatec 018N, hergestellt von Idemitsu Petrochemical Co.; im folgenden als LL bezeichnet) wurde eine mehrschichtige Laminatfolie entsprechend dem Verfahren (B) hergestellt, durch das Verfahren (C) gerekkt und dann entsprechend dem Verfahren (D) verarbeitet.

Die mehrschichtige Laminatfolie besaß einen Schichtaufbau von RPP/(PP + LL)/RPP im Verhältnis von 1/2/1, worin (PP + LL) eine Mischung von 40 Gew.-% PP und 60 Gew.-% LL war.

Die Dicke der nicht gerekten Folie betrug 356 µm, und die der gerekten Folie 12 µm. Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Hinsichtlich der Harzeigenschaften besaß LL einen MI von 1,3 g/10 min (gemessen bei 190°C unter einer Belastung von 2160 g) und eine Dichte von 917 kg/m<sup>3</sup>.

## Vergleichsbeispiel 5

Unter Verwendung von PP und der Zusammensetzung von PP und LL wurde eine Mehrschicht-Laminatfolie entsprechend dem Verfahren (B) hergestellt, durch das Verfahren (C) gerekkt und dann durch das Verfahren (D) verarbeitet.

Die mehrschichtige Laminatfolie besaß einen Schichtaufbau von PP/(PP + LL)/PP im Verhältnis von 1/2/1, worin (PP + LL) eine Mischung von 40 Gew.-% PP und 60 Gew.-% LL wie in Beispiel 5 war.

Die Dicke der nicht gerekten Folie und die der gerekten Folie war die gleiche wie in Beispiel 5.

Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 unten gezeigt.

## Beispiel 6

Eine mehrschichtige Laminatfolie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, ausgenommen, daß eine Zusammensetzung von (PP + LL), die 90 Gew.-% PP und 10 Gew.-% LL umfaßte, verwendet wurde, und daß der Schichtaufbau (PP + LL)/RPP/(PP + LL) im Verhältnis 1/2/1 war. Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 6

Unter Verwendung von PP und einer Zusammensetzung von PP und LL wurde eine Mehrschicht-Laminatfolie entsprechend dem Verfahren (B) hergestellt, durch das Verfahren (C) gerekkt und dann durch das Verfahren (D) verarbeitet.

Die mehrschichtige Laminatfolie besaß einen Schichtaufbau von (PP + LL)/PP/(PP + LL) im Verhältnis von 1/2/1, worin (PP + LL) eine Mischung von 90 Gew.-% PP und 10 Gew.-% LL wie in Beispiel 6 war.

Die Dicke der nicht gerekten Folie und die der gerekten Folie war die gleiche wie in Beispiel 6.

Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 unten gezeigt.

## Beispiel 7

Unter Verwendung einer Zusammensetzung von RPP (erhalten in Beispiel 1) und LL, und LL wurde eine Mehrschicht-Laminatfolie entsprechend dem Verfahren (B) hergestellt, durch das Verfahren (C) gerekkt und dann durch das Verfahren (D) verarbeitet.

Die mehrschichtige Laminatfolie besaß einen Schichtaufbau von (RPP + LL)/LL/(RPP + LL) im Verhältnis von 1/2/1, worin (RPP + LL) eine Mischung von 90 Gew.-% RPP und 10 Gew.-% LL war.

Die Dicke der nicht gerekten Folie betrug 356 µm und die der gerekten Folie betrug 12 µm.

Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

## Beispiel 8

Eine mehrschichtige Laminatfolie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, ausgenommen, daß der Schichtaufbau LL/(RPP + LL)/LL im Verhältnis 1/2/1 war. Die Folie wurde in der gleichen Weise wie oben bewertet und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 7

LL wurde entsprechend Verfahren (B) ausgezogen, durch das Verfahren (C) gerekkt und dann durch das Verfahren (D) verarbeitet.

Die Dicke der nicht gerekten Folie betrug 356 µm und die der gerekten Folie betrug 12 µm. Die Folie wurde in der

# DE 197 49 765 A 1

gleichen Weise wie oben bewertet, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 unten gezeigt.

Tabelle 2

		Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8
Folien- qualität	Foliendicke, $\mu\text{m}$	12	12	12	12	12	12
	Formbarkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	Heißsiegeltempera- tur $^{\circ}\text{C}$	146	150	141	136	131	106
	Thermische Schrumpfung (%)						
	80 $^{\circ}\text{C}$	5	5	15	15	10	15
	100 $^{\circ}\text{C}$	20	20	35	35	25	35
	120 $^{\circ}\text{C}$	40	40	55	55	50	55
	Äußere Erscheinung der schrumpfver- packten Objekte	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	Heißgleiteigen- schaften	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	Zugelastizitätsmodul MPa, MD	1690	1700	1030	1450	520	490
	Bruchdehnung, %	26	25	91	35	90	92
	Bruchfestigkeit, MPa	115	116	910	330	900	890
	Anti-Blockeigen- schaften, $\text{N/m}^2$						
	Oberfläche:						
	innere/innere	25	28	58	49	77	76
	Oberfläche:						
	äußere/äußere	20	24	51	47	69	68
	Gleiteigenschaften $\tan \theta$ Oberfläche:						
	innere/innere	0,35	0,37	0,39	0,37	0,42	0,40
	Oberfläche:						
	äußere/äußere	0,43	0,42	0,47	0,48	0,50	0,55
	Trübung, %	2,0	2,3	3,0	3,1	2,1	3,2
	Glanz, %	126	127	125	141	130	139

Tabelle 3

		Vgl.- Bsp. 4	Vgl.-Bsp. 5	Vgl.- Bsp. 6	Vgl.-Bsp. 7
Folien- qualität	Foliendicke, $\mu$	12	12	12	12
	Formbarkeit	gut	gut	gut	gut
	Heißsiegeltemperatur °C	152	146	138	106
	Thermische Schrumpfung (%)				
	80°C	10	15	15	15
	100°C	20	35	35	35
	120°C	40	55	55	55
	Äußere Erscheinung der schrumpfverpackten Objekte	gut	gut	gut	gut
	Heißgleiteigenschaften	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht
	Zugelastizitätsmodul, MPa, MD	1370	760	1190	290
	Bruchdehnung, %	30	92	38	102
	Bruchfestigkeit, MPa	116	900	350	980
	Anti-Blockeigenschaften, N/m <sup>2</sup>				
	Oberfläche: innere/innere	108	100 oder mehr	94	100 oder mehr
	Oberfläche: äußere/äußere	97	100 oder mehr	97	100 oder mehr
	Gleiteigenschaften tan $\theta$				
	Oberfläche: innere/innere	0,97	0,94	0,98	0,92
	Oberfläche: äußere/äußere	0,83	0,85	0,79	0,90
	Trübung, %	1,5	2,9	3,0	4,0
	Glanz, %	132	126	142	137

Wie zuvor detailliert beschrieben, besitzt das statistische Propylen-Copolymer der Erfindung einen hohen Grad der Kristallinität und enthält nur wenig klebrige Komponenten, während es einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Daher besitzt die Folie des Copolymers eine gute Heißsiegelbarkeit, Steifigkeit, Anti-Blockeigenschaft und Gleiteigenschaft. Zusätzlich, da die Folie gut reckbar ist, wird sie vorteilhaft auf verschiedenen Gebieten verwendet.

Die statistische Propylen-Copolymer-Zusammensetzung der Erfindung zeigt ebenfalls die vorteilhaften Eigenschaften des Copolymers darin, während sie durch das Polyolefinaufbaupolymer weiter verbessert ist.

Die Folie, insbesondere die gereckte Folie der Erfindung wird stabil durch Ausziehen des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung hergestellt und besitzt eine gute Reckbarkeit und Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit. Insbesondere wird die gereckte Folie stabil durch biaxiales Recken der Folie des Copolymers oder dessen Zusammensetzung hergestellt. Zusätzlich besitzt die gereckte Folie eine gute Steifigkeit, Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißschrumpfbarkeit, Heißgleiteigenschaft, Anti-Blockeigenschaft und Kaltgleiteigenschaft.

Die mehrschichtige Laminatfolie der Erfindung, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung umfaßt, wird stabil durch Ausziehen des Copolymers oder seine Zusammensetzung zusammen mit anderen Ausziehharzen hergestellt. Die Laminatfolie kann biaxial gereckt werden, um gereckte mehrschichtige Laminatfolien zu ergeben, ebenso wie nicht laminierte Folien und das biaxiale Recken der Laminatfolie kann stabil durchgeführt werden. Da die gereckte mehrschichtige Laminatfolie die Folienschicht des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung umfaßt, besitzt sie eine gute Steifigkeit und Heißschrumpfbarkeit. Insbesondere besitzt die Laminatfolie, die eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder dessen Zusammensetzung als äußerste Schicht aufweist eine besonders ausgezeichnete Tieftemperatur-Heißsiegelbarkeit, Heißgleiteigenschaft, Anti-Blockeigenschaft und Kaltgleiteigenschaft.

Ohne daß irgendwelche  $\alpha$ -Olefine mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen wie 1-Buten erforderlich sind, ergibt die Erfindung Hochqualitäts-Folien binärer statistischer Copolymere von Ethylen und Propylen. Durch die Erfindung werden daher die Monomerkosten reduziert. Zusätzlich kann das Copolymer leicht hergestellt werden, da die Menge des in der Erfindung verwendeten Comonomers gering ist. Unter Verwendung des Copolymers ergibt die Erfindung solche Hochqualitäts-Folien.

Während die Erfindung im Hinblick auf die spezifischen Ausführungsformen detailliert beschrieben wurde, ist es für die Fachleute deutlich, daß verschiedene Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne daß Geist und Umfang der Erfindung verlassen werden.



1. Statistisches Propylen-Copolymer von Propylen und Ethylen, das die folgenden Bedingungen (1) bis (5) erfüllt:
  - (1) Der Ethylen-Einheitengehalt (x, Gew.-%) des Copolymers ist von 0,2 bis 10 Gew.-%.
  - (2) Das Copolymer besitzt einen Schmelzindex (MI, g/10 min) von 0,1 bis 4 g/10 min. 5
  - (3) Die Beziehung zwischen dem Extraktionsgehalt in siedendem Diethylether (E, Gew.-%) des Copolymers und x erfüllt die folgenden Ungleichungen (I) oder (II):
 
$$E \leq 0,25x + 1,1 \quad (0,2 \leq x < 6) \quad (I)$$

$$E \leq 2,6 \quad (6 \leq x \leq 10) \quad (II)$$
10
  - (4) Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_m$ ,  $^{\circ}C$ ) des Copolymers, gemessen durch ein Differential-Scanning-Kalorimeter und x erfüllt die folgende Ungleichung (III):
 
$$T_m \leq 165 - 5x$$
15
  - (5) Der isotaktische Triadenanteil (mm, Mol-%) in der PPP-Sequenz des Copolymers, gemessen im  $^{13}C$ -NMR ist nicht geringer als 98,0 Mol-%.
2. Statistisches Propylen-Copolymer nach Anspruch 1, das weiterhin die folgende Bedingung (6) erfüllt: 20
  - (6) Die Beziehung zwischen dem Schmelzindex (MI, g/10 min) des Copolymers und der Relaxationszeit ( $\tau$ , sek) des Copolymers, erhalten durch eine Frequenzdispersionsmessung bei einer Frequenz  $\omega = 10$  rad/sek erfüllt die folgende Ungleichung (IV):
 
$$\tau \geq 0,523 - 0,077 \log MI \quad (IV).$$
25
3. Zusammensetzung eines statistischen Propylen-Copolymers, die 60 bis 95 Gew.-% des statistischen Propylen-Copolymers nach Anspruch 1 oder 2 und 5 bis 40 Gew.-% eines Polyolefin-Polymers umfaßt.
4. Folie eines statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3. 30
5. Gereckte Folie des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3.
6. Gereckte Folie, hergestellt durch Ausziehen des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 und anschließendem Recken.
7. Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 umfaßt. 35
8. Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 und eine oder mehrere Schichten weiterer thermoplastischer Harze umfaßt.
9. Mehrschichtlaminatfolie nach Anspruch 7 oder 8, worin die Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon die innere Schicht der Folie bildet. 40
10. Mehrschichtlaminatfolie nach irgendeinem der Ansprüche 7 oder 8, worin die Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon mindestens die äußerste Schicht einer Oberfläche der Folie bildet.
11. Gereckte Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 umfaßt. 45
12. Gereckte Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 und eine oder mehrere Schichten anderer thermoplastischer Harze umfaßt.
13. Gereckte Mehrschichtlaminatfolie, erhalten durch die Herstellung einer Mehrschichtlaminatfolie, die mindestens eine Schicht eines statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 umfaßt, und anschließendem Recken. 50
14. Mehrschichtlaminatfolie nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 13, worin die Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon die innere Schicht der Folie darstellt.
15. Gereckte Mehrschichtlaminatfolie nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 13, worin die Schicht des statistischen Propylen-Copolymers oder der Zusammensetzung davon mindestens die äußerste Schicht einer Oberfläche der Folie darstellt. 55

60

65

- Leerséite -